

- (54) PRODUCTION OF POLYETHYLENE
 (11) 5-287021 (A) (43) 2.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-109039 (22) 3.4.1992
 (71) TOSOH CORP (72) SEIJI ITO(2)
 (51) Int. Cl^s. C08F10/02,C08F4/658

PURPOSE: To obtain a catalyst system with which high-molecular polyethylene can be obtained through solution polymerization or high-temp. high-pressure polymerization dispersing with the step of catalyst removal and which attains excellent comonomer reactivity by using a combination of a specific titanium-containing solid catalyst component and an organoaluminum compound in a specific proportion.

CONSTITUTION: A catalyst system is used which comprises a solid catalyst component (A) and at least one organoaluminum compound (B), the component (A) being one obtained by reacting an oxyorganic titanium compound with at least one member selected from the group consisting of combinations of magnesium metal and a hydroxylated organic compound, oxyorganic magnesium compounds, and halogen compounds and then reacting the reaction product with a halogenated organoaluminum compound. The compound (B) is used in an amount of 20mol or smaller per gram-atom of the titanium contained in the component (A).

(54) PRODUCTION OF POLYSTYRENE HAVING PHENOLIC HYDROXYL GROUP AT ONE END OF MOLECULE

- (11) 5-287022 (A) (43) 2.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-112311 (22) 6.4.1992
 (71) TOAGOSEI CHEM IND CO LTD (72) TOSHINOBU HIGASHIMURA(3)
 (51) Int. Cl^s. C08F12/08,C08F8/00

PURPOSE: To produce polystyrene having a phenolic hydroxyl group at one end of the molecule and a narrow mol.wt. distribution.

CONSTITUTION: Styrene monomer is polymerized by cationic living polymerization in the presence of a quaternary ammonium salt and a polymerization initiator comprising a metal halide serving as a Lewis acid and a protonic acid adduct of p-t-butoxystyrene to obtain polystyrene having a p-t-butoxyphenyl group (a) at one end of the molecule. The polystyrene is brought into contact with an aqueous solution of a protonic acid to convert the group (a) into a p-hydroxyphenyl group. Thus, reactive polystyrene is obtained dispensing with a high degree of purification with respect to styrene monomer and solvent which polystyrene is suited for use as, e.g. a material for the synthesis of a block copolymer.

(54) PRODUCTION OF POLYSTYRENE MACROMONOMER

- (11) 5-287023 (A) (43) 2.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-112303 (22) 6.4.1992
 (71) TOAGOSEI CHEM IND CO LTD (72) TOSHINOBU HIGASHIMURA(3)
 (51) Int. Cl^s. C08F12/08,C08F2/00//C08F299/00

PURPOSE: To easily produce a polystyrene macromonomer having a narrow mol.wt. distribution.

CONSTITUTION: Styrene monomer is polymerized by cationic living polymerization in the presence of a quaternary ammonium salt and a polymerization initiator comprising a metal halide serving as a Lewis acid and a protonic acid. The polymerization is then terminated with a silane compound represented by the formula Z-SiR¹R²R³ (wherein Z is a nucleophilic substituent having an ethylenically unsaturated bond and R¹, R², and R³ each is a group selected from among 1-6C alkyl and aryl groups) or a Grignard compound represented by the formula Y-MgX (wherein Y is a nucleophilic substituent having an ethylenically unsaturated bond and X is a halogen).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287022

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 F 12/08
8/00

識別記号

M J T
M J D

序内整理番号

7211-4 J
7167-4 J

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平4-112311

(22)出願日

平成4年(1992)4月6日

審査請求 未請求 請求項の数1(全3頁)

(71)出願人 000003034

東亞合成化学工業株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 東村 敏延

京都市左京区北白川伊織町35番地

(72)発明者 澤本 光男

京都市左京区静市市原町920番地の23

(72)発明者 上垣外 正己

京都市左京区北白川東小倉町27番地

(72)発明者 宮下 和晃

京都市左京区一乗寺北大丸14番地 フラツ
ツ一乗館402

(54)【発明の名称】 分子の片末端にフェノール性水酸基を有するポリスチレンの製造方法

(57)【要約】

【目的】分子の片末端にフェノール性水酸基を有し、分子量分布の狭いポリスチレンの製造方法の提供。

【構成】4級アンモニウム塩の存在下で、ルイス酸性を有するハロゲン化金属およびp-t-ブロキシスチレンのプロトン酸付加物からなる重合開始剤により、スチレン単量体をリビングカチオン重合させ、得られる分子の片末端にp-t-ブロキシフェニル基を有するポリスチレンを、プロトン酸の水溶液と接触させることにより、前記p-t-ブロキシフェニル基をp-ヒドロキシフェニル基に転換することを特徴とする、分子の片末端にフェノール性水酸基を有するポリスチレンの製造方法。

【効果】スチレン単量体および溶剤に関する高度な精製操作を要せずに、ブロック共重合体の合成原料等として好適な反応性ポリスチレンが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】4級アンモニウム塩の存在下で、ルイス酸性を有するハロゲン化金属およびp-t-ブロトキシスチレンのプロトン酸付加物からなる重合開始剤により、スチレン単量体をリビングカチオン重合させ、得られる分子の片末端にp-t-ブロトキシフェニル基を有するポリスチレンを、プロトン酸の水溶液と接触させることにより、前記p-t-ブロトキシフェニル基をp-ヒドロキシフェニル基に転換することを特徴とする、分子の片末端にフェノール性水酸基を有するポリスチレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、分子の片末端にフェノール性水酸基を有するポリスチレンの製造方法に関するものであり、本発明によって得られるポリスチレンは、分子量分布が狭く、また上記官能基を有するために、他のポリマーの改質等に有用である。

【0002】

【従来の技術】分子の末端に反応性官能基を有するポリマーは、例えばブロック共重合体の製造に用いられているように、既存のポリマーに新たな物性・機能を付与するための材料として好適である。最近、この種のポリマーについて、分子量分布の狭いポリマーが求められており、リビングアニオン重合による製造法が検討されているが、リビングアニオン重合法では、重合系の僅かな不純物も問題となり、例えば水については、完全にゼロの状態でないと重合が進行しないというように、工業化が容易でない。

【0003】上記リビングアニオン重合法に対して、リビングカチオン重合法では、重合に及ぼす不純物の影響が少なく、重合開始剤1モル当り、0.04~0.06モル程度の水分が混入していても問題ないことが一般的に知られている〔例えばMacromolecules(マクロモレキューズ)、第17巻、265頁(1984年)〕。従って、リビングカチオン重合法によって、分子の末端に反応性官能基を有するポリマーを製造することができれば、単量体および溶剤に関する高度な精製操作を要せずに、目的のポリマーを合成することが可能となる。

【0004】本発明においては、最近カチオン重合法でもリビング重合が可能であることが見出されたスチレンに着目して〔高分子学会予稿集、第39巻、No.2、228頁(1990年)〕、容易な操作で、分子量分布が狭くかつ分子の片末端にフェノール性水酸基を有するポリスチレンが得られる製法を提供しようとした。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、4級アンモニウム塩の存在下で、ルイス酸性を有するハロゲン化金属およびp

-t-ブロトキシスチレンのプロトン酸付加物からなる重合開始剤により、スチレン単量体をリビングカチオン重合させ、得られる分子の片末端にp-t-ブロトキシフェニル基を有するポリスチレンを、プロトン酸の水溶液と接触させることにより、前記p-t-ブロトキシフェニル基をp-ヒドロキシフェニル基に転換することを特徴とする、分子の片末端にフェノール性水酸基を有するポリスチレンの製造方法である。以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

10 【0006】本発明におけるp-t-ブロトキシスチレンのプロトン酸付加物は、p-t-ブロトキシスチレンのビニル基のβ位炭素およびα位炭素に、以下に説明するようなプロトン酸における水素原子および残基が、それぞれ付加した化合物であり、例えばプロトン酸として塩化水素を用いた場合には、1-(4-t-ブロトキシフェニル)エチルクロライドがプロトン酸付加物となる。

【0007】プロトン酸としては、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、メタンスルホン酸、硫酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸およびp-トル

20 エンスルホン酸等が挙げられ、好ましくは塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素およびメタンスルホン酸である。p-t-ブロトキシスチレンとプロトン酸の付加反応は、スチレンの重合媒体として使用される有機溶剤中で、好ましくは-78℃程度の低温で、両者の等モル反応で行うことができる。

【0008】上記プロトン酸付加物と共に用いられるルイス酸性を有するハロゲン化金属としては、SnCl₄、SnBr₄、BF₃、AlCl₃、AlBr₃、SbCl₅、FeCl₃、TiCl₄、TiBr₄、ReCl₅、AlEt₂Cl₂等が挙げられ、好ましくはSnCl₄である。

【0009】4級アンモニウム塩は、上記プロトン酸付加物およびハロゲン化金属と共に重合系に添加され、その役割はリビングカチオン重合における生長末端の安定化にある。4級アンモニウム塩が添加されないと、重合は速やかに進行するが、得られるポリマーの分子量分布は広く、リビングポリマーが得られない。4級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウムハライドが用いられ、ここでハライドとしては、クロライド、ブロマイドおよびアイオダイドが好ましく、アルキルとしては、メチル、エチル、ブチルおよびドデシル等が好ましい。好ましいテトラアルキルアンモニウムハライドの具体例としては、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイドおよびテトラブチルアンモニウムアイオダイドが挙げられる。

【0010】重合開始剤におけるp-t-ブロトキシスチレンのプロトン酸付加物とハロゲン化金属の好ましい割合は、プロトン酸付加物1モル当り、ハロゲン化金属1~10モルさらに好ましくは3~6モルであり、また重合開始剤と共に使用する4級アンモニウム塩は、プロトン酸付加物1モル当り0.01~5モル使用することが好

ましく、さらに好ましく0.1～2モルである。得られるポリスチレンの分子量は、スチレン単量体とプロトン酸付加物の使用割合によって決定され、例えば数平均分子量が1,000のポリスチレンを目的とする場合には、スチレン単量体1モル当りプロトン酸付加物0.1モルの割合で使用し、また数平均分子量が52,000のマクロモノマーを目的とする場合には、スチレン単量体1モル当りプロトン酸付加物0.002モルの割合を採用すれば良い。

【0011】重合溶剤としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、二塩化エチレン、ベンゼン、トルエン、ニトロメタンおよびニトロベンゼン等が挙げられ、より好ましくは塩化メチレンである。また、重合におけるスチレン単量体の好ましい溶液濃度は5～30重量%程度である。重合温度としては、-80℃～室温が好ましく、更に好ましくは-20～0℃である。

【0012】上記条件下において、通常重合反応は1～4時間程度で終了するが、重合の後半にリビングポリマーの活性末端が、共存する他のリビングポリマーのt-ブロキシフェニル基に付加する等の副反応が起こるため、本発明においては、重合転換率が80%程度に達する前に、より好ましくは重合転換率が40～70%の時点で、メタノール等の重合停止剤を添加して重合を停止することが好ましい。重合の進行度は、反応液をガスクロマトグラフィーで分析する等の方法により、未反応スチレンの量から知ることができ、通常重合の開始後40～100分程度で、重合転換率は40～70%となる。

【0013】上記重合により、重合開始剤の一成分であるp-t-ブロキシスチレンのプロトン酸付加物に由来するt-ブロキシフェニル基を有するスチレンポリマーが得られ、それを以下に説明するプロトン酸の水溶液と接触させることにより、片末端にフェノール性水酸基を有するポリスチレンが得られる。スチレンポリマーとプロトン酸水溶液は、通常メタノール等の重合停止剤で重合を停止させたポリマー溶液とプロトン酸水溶液を液々で混合する方法によって接触させることができるが、この両者の接触は、通常上記ポリマー溶液から前記ハロゲン化金属を除去する過程で、同時並行的に行われる。すなわち、上記ポリマー溶液に対して、該溶液に含まれる前記ハロゲン化金属の量よりも大過剰のプロトン酸を含む水溶液を注いだ後、両液を分液ロート中で混ぜ合わせるという操作によって、ポリマー溶液からのハロゲン化金属の除去と同時に、スチレンポリマーにおけるt-ブロキシフェニル基をヒドロキシフェニル基に定量的に転換させることができる。上記操作等において、好ましく用いられるプロトン酸としては、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、メタンスルホン酸および硫酸があり、それらは、通常1規定程度の濃度の水溶液で使用される。

【0014】

* 【実施例】以下、実施例を示すことにより、本発明を更に具体的に説明する。

<実施例1>以下の操作はすべて乾燥室素雰囲気下で行い、試薬は注射器により採取・添加した。p-t-ブロキシスチレンの200mM濃度の塩化メチレン溶液15mlに、ヨウ化水素の200mM濃度の塩化メチレン溶液15mlを加え、-78℃で攪拌下に30分間反応させた。得られた反応生成物をNMRスペクトルで測定することにより、1-(4-t-ブロキシフェニル)エチ

10 ルアイオダイドの生成が確認された。

【0015】次に、スチレン0.58ml、プロモベンゼン0.12ml、塩化メチレン2.4ml、テトラブチルアンモニウムクロライドの500mM濃度の塩化メチレン溶液0.4mlおよび上記反応で得た1-(4-t-ブロキシフェニル)エチルアイオダイドの100mM濃度の塩化メチレン溶液1.0mlをシュレンクに採取し、均一に混合後、-15℃に冷却した。上記溶液に、予め別途-15℃に冷却しておいた四塩化スズの1M濃度の塩化メチレン溶液0.5mlを添加し、振り混ぜ、重合を開始させた【上記重合において用いられた各成分の量は、スチレン5.0mmol、1-(4-t-ブロキシフェニル)エチルアイオダイド0.1mmol、四塩化スズ0.5mmolおよびTBAc0.2mmolである。】。

【0016】-15℃で30分間重合させた後、メタノールを2ml加え、重合を停止させた。重合停止時点のスチレンの重合率は、反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、45%であった。得られた重合体溶液を一旦トルエンで希釈し、その希釈液を希塩酸、水、希水酸化ナトリウム水溶液、水、という順序で洗浄した後、溶媒を減圧下で留去して重合体を得た。得られた重合体の分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した結果、その数平均分子量Mnは2410であり、分子量分布Mw/Mnは1.18であった。また、NMRスペクトルの測定により、重合体には、理論量の105%のフェノール性水酸基が付いていること分かった。

【0017】<実施例2>スチレンの使用量を実施例1の2倍とした以外は、実施例1と同様な方法により重合を開始させ、スチレンの重合率が47%の時点で重合を停止した後、実施例1と同様な方法により、重合体を得た。得られた重合体のMnは4930であり、Mw/Mnは1.20であった。また末端へのヒドロキシル基の導入率は、理論量の95%であった。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、単量体および溶剤に関する高度な精製操作を要せずに、分子量分布が狭く、末端にフェノール性水酸基を有するポリスチレンが容易に製造でき、該ポリスチレンは、ブロック共重合体の合成原料またはポリマー改質剤として有用である。